

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Transpositions intramoléculaires
chez quelques phenyl-benzimino-thiurées
et thiobenzoyl-guanidines complètement
substituées

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences

par

MARCEL LANGER

chimiste diplômé

IMPR. E. BIRKHÄUSER & CIE., BÂLE

1943



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

Transpositions intramoléculaires
chez quelques phenyl-benzimino-thiurées
et thiobenzoyl-guanidines complètement
substituées

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences

par

MARCEL LANGER

chimiste diplômé

IMPR. E. BIRKHEUSER & CIE., BÂLE

1943

La faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Rivier, Perret et Boissonnas, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, juillet 1943.

Le Doyen :

A. Jaquerod.

Le présent travail à été exécuté pendant les années 1939 à 1942 au Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur Henri Rivier, professeur honoraire.

Je tiens à lui exprimer ici ma très vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu me témoigner au cours de mes recherches.

M. Langer.



A la mémoire de mes Maîtres

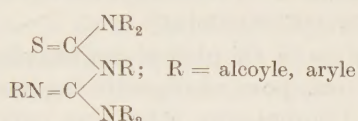
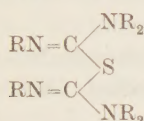
MM. ALFRED BERTHOUD

et

MARCEL DE MONTMOLLIN

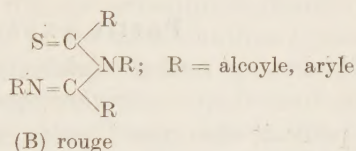
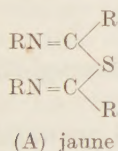
Transpositions intramoléculaires chez quelques phényl-benziminothiurées et thiobenzoyl-guanidines complètement substituées.

A la suite des travaux de *Billeter, Rivier* et de divers collaborateurs¹⁾ sur les dithiobiurets et les transpositions qu'ils présentent, *Burmann*²⁾ avait été amené à préparer quelques guanyl-thiurées hexa-substituées :



Il est arrivé à deux séries d'isomères, tous basiques, et non transposables.

Plus tard, *Rivier et Schneider*³⁾ ont préparé notamment quelques iminosulfures du type :



Dans un cas⁴⁾ ils ont constaté une transposition par la chaleur⁵⁾ dans le sens (A) → (B). Dans les autres cas, la forme (A) seule a pu être isolée, même lorsque la méthode de préparation semblait devoir conduire à (B). Tout se passe donc comme si la préparation était accompagnée d'une transposition dans le sens (B) → (A). L'acide chlorhydrique réagit avec les corps de formule (A) en donnant des chlorhydrates rouges, d'où l'hypothèse proposée par les auteurs précités d'une transposition dans le sens (A) → (B) lors de cette réaction.

Il était intéressant de voir ce qu'il en serait pour les isomères suivants que l'on peut considérer comme dérivant soit des corps de *Burmann* par remplacement d'un groupe NR₂ par un radical R, soit

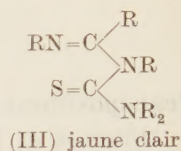
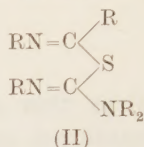
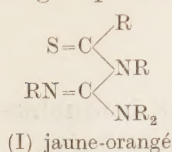
¹⁾ Voir: *Rivier*, *Helv.* **11**, 704—706 (1928); bibliographie: 709—710.

²⁾ *Bull. Soc. neuch. sc. nat.* **37**, 171 (1909—1910); Thèse, Neuchâtel, 1910.

³⁾ *Helv.* **3**, 115 (1920). ⁴⁾ *Helv.* **3**, 121, 127 (1920).

⁵⁾ Nous employons cette expression en raison de sa commodité, mais, ce faisant, nous n'entendons nullement exprimer une opinion quelconque quant au caractère endo- ou exothermique des isomérisations auxquelles nous l'appliquons.

des iminosulfures (A) et (B) par remplacement d'un radical R par un groupe NR_2 . Il y a trois isoméries possibles :



Nous nous sommes proposés d'étudier des combinaisons de ce type dans les cas particuliers suivants¹⁾:

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, sauf l'un des radicaux du groupe NR_2 que nous désignerons par R' ; $\text{R}' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ; d'où les noms:

(I) = N-méthyl-N, N', N''-triphényl-N''-thiobenzoyl-guanidine, ou, pour abrégé¹⁾: Thiobenzyl-méthyl-triphénylguanidine, et l'homologue éthylique correspondant.

(II) = S-(N-phényl-benzénylimino)-N', N''-diphényl-N''-méthylthiurée, ou, pour abrégé²⁾: S-phénylbenzimidino-méthylthiocarbanilide, et l'homologue éthylique correspondant.

(III) = N'-(N-phényl-benzénylimino)-N', N''-diphényl-N''-méthylthiurée, ou, pour abrégé²⁾: N-phénylbenzimidino-méthylthiocarbanilide, et l'homologue éthylique correspondant.

Nous donnons à la fin de ce travail un résumé de nos résultats.

Partie expérimentale.

(I) Thiobenzoyl-méthyl-triphénylguanidine et Thiobenzoyl-éthyl-triphénylguanidine.

On pouvait chercher à préparer ces thiobenzoyl-guanidines par action du chlorure de thiobenzoyle sur la N-méthyl-N, N', N''-triphényl-guanidine et la N-éthyl-N, N', N''-triphényl-guanidine (voir tableau p. 1740).

1^o Préparation des corps intermédiaires.

Les guanidines précitées s'obtiennent par action de la méthyl- et de l'éthylaniline sur la carbodiphénylimide.

Carbodiphénylimide

Nous l'avons préparée d'après Rotter³⁾, par désulfuration de la thiocarbanilide, mais en employant à cet effet de l'oxyde de plomb, et non pas de l'oxyde de mercure, comme cet auteur. Rendement en un produit de p. d'éb. 168—171° sous 10—12 mm. ou 181—185° sous 15—17 mm.: 51%. La carbodiphénylimide ainsi préparée et fraîchement distillée est déjà sensiblement polymérisée, de plus le degré de polymérisation varie peu avec le temps en solution benzénique diluée à la température ordinaire, comme l'a montré une détermination de poids moléculaire par cryoscopie:

¹⁾ Ce problème a déjà été abordé par Reicher, Thèse, Grenoble, 1912, cf. *Helv.* **11**, 706, 710 (1928); Clottu, Thèse, Neuchâtel, 1933, s'en est aussi occupé; nous sommes en complet désaccord avec lui.

²⁾ Dans la suite nous emploierons ces noms abrégés.

³⁾ *M.* **47**, 355 (1926).

0,252 gr. subst., 29,5 gr. de benzène, abaissement cryosc. 0,179°
après 48 h., même solution abandonnée à la temp. ord. 0,176°

$C_{13}H_{10}N_2$	Poids mol. calculé	194,23
$(C_{13}H_{10}N_2)_3$	Poids mol. calculé	582,7
„ „	trouvé (K = 5,13)	245; 249

Méthylaniline et Ethylaniline

Nous avons purifié les produits techniques en passant par les nitrosamines correspondantes¹⁾.

Condensation de la méthylaniline et de l'éthylaniline avec la carbodiphénylimide.

Nous avons obtenu des produits différents en opérant à la température ordinaire ou à chaud. Nous sommes arrivés à la conclusion que les premiers étaient les produits de condensation de la méthylaniline et de l'éthylaniline avec le trimère de la carbodiphénylimide, et que les seconds étaient bien les guanidines que nous cherchions à obtenir. Sous lettres a) et a') il est question des premiers et sous lettres b) et b') des seconds.

a) Produit de condensation de la méthylaniline avec le trimère de la carbodiphénylimide.

(Méthyl-phényl-amino-hexaphényl-dihydro-iso-mélatamine.)

On mélange dans un cristallisateur 6 gr. de carbodiphénylimide venant d'être préparée et distillée, avec 3,4 gr. de méthylaniline (quantités à peu près équimoléculaires), puis abandonne le tout à la température ordinaire. La viscosité augmente beaucoup plus rapidement que celle d'un échantillon témoin de carbodiphénylimide. Après une nuit, la masse tout à fait durcie est dissoute dans le moins possible de chloroforme tiède. On laisse refroidir, puis ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à trouble persistant, tout en continuant à remuer. Il se sépare bientôt une masse visqueuse qui, par broyage, finit par devenir essorable après quelques minutes. P. de f. de ce produit séché sous vide: environ 130°. Après cristallisations répétées dans l'ester acétique, on obtient un corps blanc bien cristallisé, fondant à 144—145°²⁾.

23,71; 24,00 mgr. subst. ont donné 69,66; 70,10 mgr. CO₂ et 12,24; 12,31 mgr. H₂O
27,79; 27,59; 28,56 mgr. subst. ont donné 3,576; 3,540; 3,630 cm³ N₂ (19,3°, 718 mm.;
18,1°, 726 mm.; 18,1°, 726 mm.)

0,353; 0,528 gr. subst., 32,7; 32,7 gr. de benzène³⁾, abaissement cryoscop. 0,090; 0,138°.

¹⁾ Noetting, Boasson, B. 10, 795 (1877); Henle, Anleitung für das Organisch-chemische Praktikum (1927), p. 125.

²⁾ Sauf indication contraire, les p. de f. indiqués dans ce travail sont corrigés.

³⁾ Ici, comme dans le cas de l'homologue éthylique, il a fallu chauffer légèrement pour dissoudre la substance dans le benzène. Il en est résulté, après les deux mesures, une perte de benzène de l'ordre de 0,1 gr. Eu égard à la précision susceptible d'être atteinte dans ces mesures, il eût été illusoire d'en tenir compte dans le calcul des poids moléculaires.

(1) $(C_{13}H_{10}N_2)_3 \cdot C_6H_5N(H)CH_3 = C_{46}H_{39}N_7^1$
 Calculé C 80,1 H 5,70 N 14,21% poids mol. 689,8
 Trouvé „ 80,2; 79,8 „ 5,77; 5,74 „ 14,21; 14,36; 14,24% „ „ 616; 600.

Nous reviendrons à ces résultats analytiques après avoir donné aussi ceux relatifs à l'homologue éthylique. Nous présenterons alors nos arguments en faveur de l'hypothèse exprimée ici par la formule (1).

a') *Produit de condensation de l'éthylaniline avec le trimère de la carbodiphénylimide.*

(Ethyl-phényl-amino-hexaphényl-dihydro-iso-mélamine.)

En procédant avec de la carbodiphénylimide venant d'être préparée et distillée et de l'éthylaniline, comme en a), nous avons obtenu un corps blanc cristallin de p. de f. 149—150°²).

31,41; 22,68 mgr. subst. ont donné 92,08; 66,60 mgr. CO₂ et 16,40; 11,81 mgr. H₂O
 51,88; 40,68; 45,11 mgr. subst. ont donné 6,521; 5,106; 5,696 cm³ N₂ (18,5°, 725 mm.;
 18,7°, 724 mm.; 18,6°, 724 mm.)

0,282; 0,378 gr. subst., 26,1; 26,1 gr. de benzène, abaissement cryoscop. 0,092; 0,122°.

(1') $(C_{13}H_{10}N_2)_3 \cdot C_6H_5N(H)C_2H_5 = C_{47}H_{41}N_7^3$
 Calculé C 80,2 H 5,87 N 13,93% Poids mol. 703,9
 Trouvé „ 80,0; 80,2 „ 5,84; 5,83 „ 14,05; 14,01; 14,09% „ „ 603; 609.

Reprenons maintenant l'examen des résultats analytiques donnés sous a) et a'). Les valeurs trouvées pour les poids moléculaires pouvaient faire penser que nous avions obtenu les dimères de la méthyl-triphénylguanidine et de l'éthyl-triphénylguanidine (voir formules (2) et (2') sous b) et b')); mais les résultats des analyses élémentaires ne sont pas en accord avec cette manière de voir.

On pouvait alors envisager l'hypothèse selon laquelle les corps obtenus résultent de la condensation de la méthylaniline et de l'éthylaniline avec le trimère de la carbodiphénylimide. Les résultats des analyses, sous a) et a'), sont en accord avec cette hypothèse, mais les poids moléculaires trouvés par cryoscopie sont trop faibles. Il n'y a toutefois pas là une raison de rejeter les formules (1) et (1'); on peut en effet remarquer que parmi les déterminations de poids moléculaires effectuées pour le trimère de la carbodiphénylimide lui-même il en est qui sont entachées d'erreurs du même ordre de grandeur et de même sens que celles que nous avons nous-mêmes constatées ici⁴).

¹) Comparer ces chiffres à ceux "calculés" et "trouvés" en b) pour la méthyl-triphénylguanidine.

²) Rivier, Bull. Soc. neuch. sc. nat. **22**, 205 (1893—1894), Thèse, Zurich, 1895 p. 109—110; B. **37**, 4325 (1904) semble avoir aussi obtenu ce corps, pensant, tout en formulant des réserves, avoir obtenu l'éthyl-triphénylguanidine, formule (2'), p. 1727. Mais, les résultats analytiques donnés (Bull. Soc. neuch. sc. nat. et Thèse, seulement): % C 79,2; 78,8; % H 5,93; 5,83; % N 14,04 inclinent à croire qu'il s'agissait plutôt du corps de formule (1'), ci-dessus.

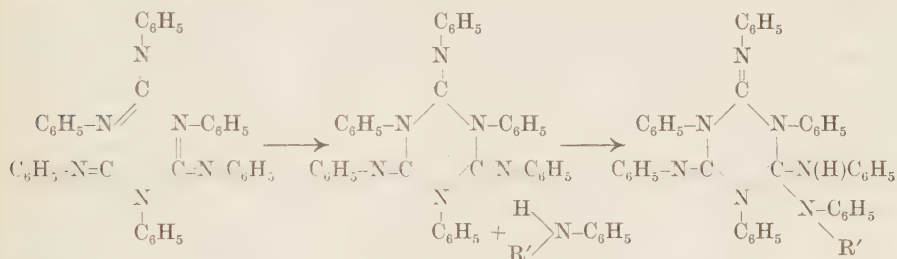
³) Comparer ces chiffres à ceux "calculés" et "trouvés" en b') pour l'éthyl-triphénylguanidine.

⁴) Miller et Plöchl, B. **28**, 1008—1009 (1895) ont trouvé des valeurs comprises entre 518 et 622; et Rotter, loc. cit., a trouvé 536, au lieu de 582,7 (cf. p. 1724).

Remarquons que si l'hypothèse en discussion était exacte, on pouvait s'attendre à obtenir un corps de formule (1) ou (1') avec un rendement relativement élevé en ajoutant à de la carbodiphénylimide (fraîchement préparée et distillée) de la méthylaniline et de l'éthylaniline, dans le rapport de trois molécules de la première (supposée monomère) pour une molécule de l'une des dernières, selon le mode opératoire décrit en a) Or, un essai effectué dans ces conditions avec de l'éthylaniline a donné un rendement de 71% en un produit brut de p. de f. 141—143°. (P. de f. après cristallisation dans l'ester acétique: 149—150°.)

Enfin, on peut encore avancer à l'appui de notre manière de voir le fait que la carbodiphénylimide telle que nous l'employions dans ces essais est déjà notablement polymérisée (voir p. 1723).

On peut admettre pour la constitution des corps obtenus en a) et a') celle qui résulte du schéma de formation probable suivant:



et on peut alors les considérer comme des dérivés de substitution de l'hexaphényl-dihydro-iso-méla mine, d'où les noms:

Méthyl-phényl-amino-hexaphényl-dihydro-iso-méla mine et

Ethyl-phényl-amino-hexaphényl-dihydro-iso-méla mine, déjà employés.

b) *N-méthyl-N, N', N''-triphénylguanidine.*

Dans un cristalliseur chauffé à l'avance sur un réchaud électrique, on verse 19 gr. de carbodiphénylimide fraîchement préparée et distillée, puis, en remuant, 10,7 gr. de méthylaniline (quantités équimoléculaires). On chauffe vers 110° pendant 2 h. $\frac{1}{2}$. Le liquide chaud est alors broyé avec 200 cm³ d'éther de pétrole. Il se sépare bientôt une masse, d'abord visqueuse, qui devient essorable après quelques minutes de broyage. On obtient ainsi 26 à 27 gr. (rendement 90%) d'une poudre jaunâtre fondant vers 125°; p. de f. après cristallisation dans l'alcool: 128—129°, cristaux blancs.

25,36; 31,03 mgr. subst. ont donné 73,95; 90,65 mgr. CO₂ et 14,49; 17,76 mgr. H₂O
 29,00; 30,76 mgr. subst. ont donné 3,646; 3,858 cm³ N₂ (18,8°, 718 mm.; 19,1°, 718 mm.)
 0,333; 0,448 gr. subst., 25,0; 25,0 gr. benzène, abaissement cryoscop. 0,237; 0,323°.
 C₂₀H₁₉N₃ (2) Calculé C 79,7 H 6,36 N 13,94% poids mol. 301,4
 Trouvé ,, 79,6; 79,7 ,, 6,39; 6,40 ,, 13,91; 13,89% ,, ,, 289; 285.

Chlorhydrate: on l'obtient facilement en faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans la solution étherée de la base; p. de f. après cristallisation dans l'acétone additionnée d'un peu d'alcool méthylique: 216—217°.

0,2351 gr. subst. ont donné 0,1003 gr. ClAg
 $C_{20}H_{19}N_3 \cdot ClH$ Calculé Cl 10,50 Trouvé Cl 10,55%

En outre, en faisant réagir la méthylaniline sur la carbodiphénylimide au moment même de sa formation, soit dès le début d'une opération de désulfuration de la thiocarbanilide, nous avons obtenu (rendement 83 %) un produit brut de p. de f. 105—110°¹⁾, fondant à 115—116° (en élevant la température rapidement²⁾) après purification en passant par l'intermédiaire de son *chlorhydrate*, fondant lui-même à 205—206°.

Les corps de p. de f. 115—116° et 128—129° donnent tous deux d'emblée le même dérivé benzoylé (voir p. 1728) de p. de f. 194—195°.

Enfin, nous avons obtenu du chlorhydrate de méthyl-triphénylguanidine, puis la base libre, en faisant réagir de l'aniline avec de la N-méthyl-N', N''-diphényl-chloramidine³⁾, puis traitant par de l'hydroxyde de sodium.

Pour rendre compte de l'existence de deux modifications de la N-méthyl-N', N'', N'''-triphénylguanidine, on pourrait à la rigueur envisager l'hypothèse d'une stéréoisomérisie du type syn, anti, mais, comme la N', N'', N'''-triphénylguanidine, pour laquelle on ne peut pas concevoir une telle stéréoisomérisie, existe cependant aussi sous deux formes⁴⁾, une telle hypothèse n'est pas nécessaire pour rendre compte des faits observés dans notre cas.

b') N-éthyl-N', N''-triphénylguanidine.

Nous l'avons obtenue par action de l'éthylaniline sur la carbodiphénylimide, fraîchement distillée, ou au moment même de sa formation. Dans les deux cas nous avons obtenu le même corps de p. de f. 89—90°, cristaux blancs.

24,06; 23,66 mgr. subst. ont donné 70,83; 69,61 mgr. CO₂ et 14,49; 14,12 mgr. H₂O
 47,39; 50,09; 47,13 mgr. subst. ont donné 5,666; 5,996; 5,686 cm³ N₂ (17,9°, 725 mm.;
 18,0°, 724 mm.; 18,6°, 724 mm.)

0,184; 0,294 gr. subst., 30,05; 30,05 gr. de benzène, abaissement cryoscop. 0,104; 0,166°.

$C_{21}H_{21}N_3$ (2') Calculé C 80,0 H 6,71 N 13,32% Poids mol. 315,4
 Trouvé „ 80,3; 80,4 „, 6,74; 6,68 „, 13,40; 13,38; 13,46% „ „ 302; 302.

Chlorhydrate: p. de f. 205—206°.

0,2486 gr. subst. ont donné 0,1011 gr. ClAg
 $C_{21}H_{21}N_3 \cdot ClH$ Calculé Cl 10,08 Trouvé Cl 10,06%

¹⁾ Cf. *Burmman*, Bull. Soc. neuch. sc. nat. **37**, 191 (1909—1910).

²⁾ Si on élève la température lentement: un degré en 70 à 90 secondes, la fusion n'est complète que vers 127°.

³⁾ Voir p. 1733.

⁴⁾ *Lautz*, Z. physikal. Ch. **84**, 621 (1913).

Enfin, par action de l'aniline sur la N-éthyl-N,N'-diphényl-chlor-amidine¹⁾, nous avons obtenu du chlorhydrate d'éthyl-triphényl-guanidine. Ce fait, et celui analogue relaté ci-dessus à propos de la méthyl-triphénylguanidine, apporte une confirmation de la constitution attribuée à ces guanidines dans le tableau de la page 1740.

Benzoylation de la méthyl-triphénylguanidine et de l'éthyl-triphényl-guanidine.

Avant de passer à la préparation du chlorure de thiobenzoyle, en vue de la réalisation du dernier stade de la synthèse des thio-benzoyl-guanidines (I), nous avons soumis des échantillons de méthyl-triphénylguanidine et d'éthyl-triphénylguanidine à des essais de benzoylation par le chlorure de benzoyle.

N-méthyl-N, N', N''-triphényl-N''-benzoyl-guanidine.

En benzoylant la méthyl-triphénylguanidine (de p. de f. 115 à 116° ou de p. de f. 128—129°) selon la technique de *Schotten-Baumann*, nous avons obtenu (rendement brut 87 %) un corps blanc cristallin, fondant à 194—195° après cristallisation dans un mélange chloroforme-alcool. La benzoylation en solution chloroformique contenant de la pyridine a conduit au même résultat.

21,21; 36,91 mgr. subst. ont donné 1,998; 3,440 cm³ N₂ (14,0°, 715 mm.; 13,8°, 712 mm.)

C₂₇H₂₃ON₃ Calculé N 10,36 Trouvé N 10,54; 10,40%

N-éthyl-N, N', N''-triphényl-N''-benzoyl-guanidine.

Elle a été préparée comme la précédente à partir de l'éthyl-triphénylguanidine; cristaux blancs, p. de f. 109—110°.

20,99; 30,67 mgr. subst. ont donné 61,78; 90,25 mgr. CO₂ et 11,31; 16,52 mgr. H₂O
40,39; 33,99 mgr. subst. ont donné 3,658; 3,045 cm³ N₂ (13,5°, 715 mm.; 14,5°, 713 mm.)

C₂₈H₂₅ON₃ Calculé C 80,2 H 6,01 N 10,02%
Trouvé „ 80,3; 80,3 „ 6,03; 6,02 „ 10,15; 9,98%

2° Stade final.

Action du chlorure de thiobenzoyle sur la méthyl-triphénylguanidine et l'éthyl-triphénylguanidine.

Chlorure de thiobenzoyle

Nous l'avons préparé d'après *Staudinger* et *Sieewart*²⁾ et employé immédiatement après distillation; p. d'éb. 58—65° sous 0,1—0,2 mm. Hg.

a) Thiobenzoyl-méthyl-triphénylguanidine.

On l'obtient comme le dérivé benzoylé correspondant, en faisant agir du chlorure de thiobenzoyle sur la méthyl-triphénylguanidine selon la technique de *Schotten-Baumann*; rendement brut 75 %; pro-

¹⁾ Voir p. 1733.

²⁾ Helv. 3, 828 (1920); *Sieewart*, Thèse, Zurich, 1917.

duit cristallisé dans un mélange chloroforme-alcool, cristaux jaune-orangé: p. de f. 182—183°.

19,34; 20,39 mgr. subst. ont donné 54,69; 57,80 mgr. CO₂ et 9,50; 10,13 mgr. H₂O
24,61; 43,55 mgr. subst. ont donné 2,200; 3,884 cm³ N₂ (16,8°, 722 mm.; 17,0°, 723 mm.)

C ₂₇ H ₂₃ N ₃ S	Calculé C 76,9	H 5,50	N 9,97%
Trouvé „	77,2; 77,4	„ 5,49; 5,56	„ 10,01; 9,99%

Nous avons en outre isolé une petite quantité du même corps lors d'un essai en éprouvette dans lequel nous avons fait agir de la méthyl-diphényl-chloramidine sur de la thiobenzanilide en solution chloroformique, ajouté de la pyridine, puis de l'éther, lavé à l'eau et recristallisé le résidu jaune ainsi obtenu.

Chlorhydrate: Il est d'une teinte plus orangée que la base, il ne présente pas de p. de f. net, mais se décompose vers 160°, en *phénylsénévol* que l'on peut distiller (par addition d'aniline il se forme alors de la thiocarbanilide) et *chlorhydrate de N-méthyl-N,N'-diphényl-benzamidine*, p. de f. après recristallisation: 245° avec décomposition¹⁾.

20,87; 32,81 mgr. subst. ont donné 56,59; 89,21 mgr. CO₂ et 11,22; 17,57 mgr. H₂O

C ₂₀ H ₁₈ N ₂ , ClH	Calculé C 74,4	H 5,94%
Trouvé „	74,0; 74,2	„ 6,02; 5,98%

Picrate correspondant, cristaux jaunes, p. de f. 188—189°²⁾.

b) *Thiobenzoyl-éthyl-triphénylguanidine*.

Elle a été préparée comme son homologue méthylque; p. de f. 130,5—131°, cristaux jaune-orangé.

24,98; 24,32 mgr. subst. ont donné 70,66; 68,83 mgr. CO₂ et 13,28; 12,65 mgr. H₂O
29,86; 40,21 mgr. subst. ont donné 2,603, 3,495 cm³ N₂ (17,0°, 728 mm.; 17,4°, 728 mm.)

C ₂₈ H ₂₅ N ₃ S	Calculé C 77,2	H 5,79	N 9,65%
Trouvé „	77,2; 77,2	„ 5,94; 5,82	„ 9,84; 9,79%

Chlorhydrate: Il est également d'une teinte plus orangée que la base.

A partir des deux chlorhydrates précités, on réobtient facilement les bases correspondantes. Il n'y a donc pas de transposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique dans ces conditions.

(II) *S-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide* et *S-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide*.

Deux méthodes se présentaient pour essayer d'effectuer la synthèse de ces composés:

Première méthode.

Action de l'iminochlorure de benzanilide sur la méthyl-thiocarbanilide et l'éthyl-thiocarbanilide.

1° *Préparation des corps intermédiaires.*

Iminochlorure de benzanilide.

Nous l'avons préparé d'après Braun et Pinkernelle³⁾, par action du chlorure de thionyle sur la benzanilide; rendement en distillat de p. d'éb. 174—176° sous 10—11 mm. Hg: 90%; p. de f. après nouvelle distillation et refroidissement: 40—41°.

¹⁾ Chlorhydrate de N-méthyl-N,N'-diphényl-benzamidine, p. de f. 250°: Shah, Despande et Chaulbal, Soc. 1932, 648.

²⁾ Picrate: 188—189° (Sh., D. et Ch.); 189°: Braun et Weissbach, B. 65, 1580 (1932).

³⁾ B. 67, 1291 (1934).

Méthyl-thiocarbanilide et Ethyl-thiocarbanilide.

Ces thiurées ont été préparées d'après *Gebhardt*¹⁾; on pouvait s'attendre²⁾ à ce qu'elles réagissent sous leur forme thiolique, comme indiqué dans le tableau de la page 1740.

2^o Stade final.

La condensation iminochlorure de benzanilide + méthyl-thiocarbanilide ou éthyl-thiocarbanilide, ne conduit pas aux mêmes résultats selon que:

1^o l'on opère en présence de pyridine (destinée à fixer l'acide chlorhydrique prenant naissance lors de la condensation) ou que:

2^o l'on n'ajoute de la pyridine qu'une fois la réaction déjà effectuée.

Dans le *premier cas*, on obtient (voir sous lettres a), R' = CH₃; et b), R' = C₂H₅), avec de bons rendements des *corps identiques* à ceux auxquels nous conduira la deuxième méthode (voir p. 1733 et suivantes) et *identiques* aussi à ceux obtenus dans les essais de préparation des corps (III) (voir p. 1734 et suivantes); ces corps donnent lieu par addition d'acide chlorhydrique étheré n. à la formation de *chlorhydrates jaunes* à partir desquels on réobtient, par addition de pyridine, les bases initiales.

Dans le *second cas*, on obtient des *chlorhydrates rouge-orangé*, puis, après addition de pyridine:

a') pour R' = CH₃, avec des mauvais rendements, de la *thiobenzoyl-méthyl-triphénylguanidine* (nous n'avons pas constaté ici la formation de N-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide).

b') pour R' = C₂H₅; il y a formation, avec des mauvais rendements:

α) de *N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide* (nous n'avons pas constaté ici la formation de thiobenzoyl-éthyl-triphényl-guanidine);

β) de *sulfure de benzanilide* (équation pouvant rendre compte de sa formation: p. 1733).

1^o Condensation en présence de pyridine.

a) Iminochlorure de benzanilide + méthyl-thiocarbanilide.

On verse environ 20 gr. d'iminochlorure de benzanilide fondu (fraîchement préparé et distillé) dans 20 cm³ de chloroforme exempt d'alcool, puis pèse la quantité correspondante (équimoléculaire) de méthyl-thiocarbanilide, et la dissout dans un mélange de 20 cm³ de chloroforme et 15 cm³ de *pyridine*. On laisse les deux solutions prendre la température ordinaire (15^o), puis verse la première dans la seconde. La température s'élève à 35—40^o en une à deux minutes. On concentre à petit volume en chauffant pendant une nuit dans un cristalliseur, à 30^o. Ensuite, on ajoute en remuant 70 à 80 cm³ de benzène au résidu sirupeux tiède, on lave à l'eau le précipité ainsi obtenu

¹⁾ B. 17, 2089—2090 (1884).

²⁾ Voir les travaux de *Billeter*, *Rivier* et de leurs collaborateurs, déjà cités.

(pour dissoudre le chlorhydrate de pyridine formé), puis sèche dans le vide sulfurique. On obtient ainsi un produit brut de p. de f. 94—97°; rendement: 90 %. P. de f. après cristallisation dans l'éther ou le benzène: 96—98°; cristaux jaune-clair; chlorhydrate, voir p. 1737.

37,48; 30,04 mgr. subst. (recr. éther) ont donné 2,839; 2,241 cm³ N₂ (13,2°, 717 mm.; 12,8°, 720 mm.)

0,2176; 0,2195 gr. subst. (recr. éther) ont donné 0,0990; 0,1019 gr. SO₃Ba

0,2737 gr. subst. (recr. éther) ont perdu 0,0315 gr. (bain d'huile à 110°, 12 mm. Hg); p. de f. alors 95—97°.

C ₂₇ H ₂₃ N ₃ S, O(C ₂ H ₅) ₂	Calculé N 8,48	S 6,47	O(C ₂ H ₅) ₂ 14,95%
	Trouvé „ 8,52; 8,45	„ 6,24; 6,37	„ 11,5%

36,81; 24,83 mgr. subst. (recr. benzène) ont donné 2,815; 1,851 cm³ N₂ (12,2°, 716 mm.; 13,5°, 716 mm.)

0,1781 gr. subst. (recr. benzène) ont perdu 0,0281 gr. au bain-marie sous pression réduite; p. de f. alors environ 80°

C ₂₇ H ₂₃ N ₃ S, C ₆ H ₆	Calculé N 8,42	C ₆ H ₆ 15,64%
	Trouvé „ 8,22; 8,37	„ 15,8%

b) Iminochlorure de benzanilide + éthyl-thiocarbanilide.

Nous avons procédé comme dans le cas précédent; rendement en produit brut: 80 %. P. de f. après cristallisation dans l'éther: 131 à 132°; après cristallisation dans le benzène: 89—91°; par nouvelle cristallisation dans l'éther, p. de f. 131—132° et ainsi de suite, cristaux jaune-clair; chlorhydrate: voir p. 1737.

23,76; 20,47 mgr. subst. (recr. éther) ont donné 67,57; 57,96 mgr. CO₂ et 12,64; 10,57 mgr. H₂O

47,18; 25,34 mgr. subst. (recr. éther) ont donné 4,057; 2,139 cm³ N₂ (13,9°, 715 mm.; 12,3°, 721 mm.)

C ₂₈ H ₂₅ N ₃ S	Calculé C 77,2	H 5,79	N 9,65%
	Trouvé „ 77,4; 77,2	„ 5,95; 5,78	„ 9,64; 9,58%

29,46; 46,05; 49,34 mgr. subst. (recr. benzène) ont donné 2,147; 3,343; 3,532 cm³ N₂ (14,3°, 714 mm.; 14,1°, 716 mm.; 12,4°, 719 mm.)

0,3540 gr. subst. (recr. benzène) ont perdu 0,0570 gr. au bain-marie sous pression réduite; p. de f. alors 130° env.

C ₂₈ H ₂₅ N ₃ S, C ₆ H ₆	Calculé N 8,18	C ₆ H ₆ 15,2%
	Trouvé „ 8,13; 8,15; 8,12	„ 16,1%

Le corps de p. de f. 89—91° perd de lui-même à la longue son benzène de cristallisation, et le point de fusion s'élève.

Il est remarquable de constater que l'homologue méthylique et l'homologue éthylique cristallisent tous deux avec une molécule de benzène, mais que l'homologue méthylique seul cristallise avec une molécule d'éther (éthylique), l'homologue éthylique en étant exempt.

Remarque: Le p. de f. 96—98° indiqué pour le corps signalé sous a) est relatif au composé contenant une molécule de dissolvant de cristallisation tandis que le p. de f. 131—132° est relatif au composé signalé sous b) et exempt de dissolvant de cristallisation.

2° Condensation en l'absence de pyridine.

a') Iminochlorure de benzanilide + méthyl-thiocarbanilide.

Nous avons effectué l'essai suivant:

Placé dans un erlenmeyer 6,0 gr. (1 40 mol.) de méthyl-thiocarbanilide dissoute dans 10 cm³ de chloroforme (exempt d'alcool), versé cette solution dans celle de 5,4 gr. (1 40 mol.) d'iminochlorure de benzanilide dans 10 cm³ de chloroforme. La température a passé de 15 à 32° en deux minutes, et la solution est devenue jaune. Chauffé pendant quatre heures à 10°; la solution a passé peu à peu du jaune au *rouge-orangé*; puis ajouté 5 cm³ de pyridine (environ 2 1/2 fois la quantité théorique). Laisse reposer le tout pendant une nuit, puis, ajouté 60 cm³ d'alcool. Il s'est bientôt formé un précipité jaune: 2,9 gr. (rendement: 36 %) de p. de f. 175—176°; après deux cristallisations dans un mélange chloroforme-alcool: p. de f. 182—183°; épreuve du mélange avec un échantillon de thiobenzoyl-méthyl-triphenyl-guanidine: 182—183°. Dans ces conditions, il s'est donc formé de la *thiobenzoyl-méthyl-triphenyl-guanidine*.

b') *Iminochlorure de benzanilide + éthyl-thiocarbanilide.*

a) En opérant la condensation en question dans les mêmes conditions que ci-dessus, mais en isolant au préalable le *chlorhydrate rouge-orangé* correspondant¹⁾ et traitant la solution alcoolique de ce dernier par 1 1/2 fois la quantité théorique de pyridine, nous avons obtenu finalement avec un rendement de 26 % un corps de p. de f. 122—125°, fondant à 127—129° après nouvelle cristallisation dans l'alcool. L'épreuve du mélange a montré que ce corps était de *même nature* que celui de p. de f. 131—132° obtenu sous b).

β) En opérant dans les mêmes conditions qu'en a') avec 1 40 mol. d'éthyl-thiocarbanilide et 1 40 mol. d'iminochlorure de benzanilide, et ajoutant plus tard 5 cm³ de pyridine à la solution *rouge-orange* ainsi obtenue, nous avons observé les faits suivants:

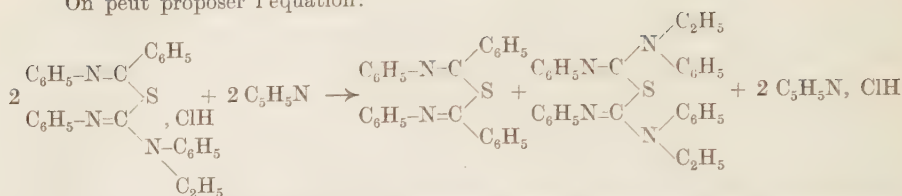
Par addition d'alcool au mélange réactionnel, il s'est formé 2,1 gr. d'un corps jaune de p. de f. environ 200°. Après trois cristallisations dans un mélange chloroforme-alcool: p. de f. 210—211°. Etant donné la valeur de ce p. de f. il pouvait s'agir de *sulfure de benzanilide*²⁾, ce qui a été confirmé par l'épreuve du mélange et par le dosage de soufre suivant:

0,2080 gr. subst. ont donné 0,1226 gr. SO₄Ba
C₂₆H₂₀N₂S Calculé S 8,17 Trouvé S 8,10%

¹⁾ On peut y parvenir en concentrant la solution chloroformique à petit volume, et broyant la masse visqueuse ainsi obtenue par plusieurs fois son poids d'éther absolu. Nous avons également employé cette technique dans le cas de l'homologue *méthylrique*. Mais, dans les deux cas, nous avons constaté que ces *chlorhydrates rouge-orangé* ne se conservent pas à la longue, mais qu'ils pâlisent et qu'il s'en dégage une odeur de phényl-sénévol; dans la suite, nous n'avons donc plus cherché à isoler ces chlorhydrates, et nous avons employé les mélanges réactionnels bruts.

²⁾ Rivier et Schneider, Helv. 3, 124 (1920); Schneider, Thèse, Neuchâtel 1919, p. 33: p. de f. 211—212°.

On peut proposer l'équation:



pour rendre compte de sa formation, et le rendement en sulfure de benzanilide calculé en admettant cette équation s'élève à 43 %. D'après cette équation, il se formerait en outre de la *diéthyl-tétraphénylguanylthiurée*. *Burmam*¹⁾ a décrit l'homologue méthylque correspondant comme une base incristallisable.

Deuxième méthode.

*Action de la N-méthyl-N,N'-diphényl-chloramidine et de la N-éthyl-N,N'-diphényl-chloramidine sur le sel de sodium de la thiobenzanilide*²⁾.

1^o Préparation des corps intermédiaires

N-méthyl-N,N'-diphényl-chloramidine.

Nous l'avons préparée d'après *Burmam*³⁾ et par analogie avec les données de *Steindorff*⁴⁾, par action du pentachlorure de phosphore sur la méthyl-carbanilide⁵⁾. Rendement en un produit distillant entre 178 et 184° sous 3—6 mm. Hg: 70 %. P. de f. après cristallisation dans l'éther de pétrole: 40—41°; cristaux très légèrement jaunâtres, sensibles à l'humidité.

N-éthyl-N,N'-diphényl-chloramidine.

Elle a été préparée comme son homologue, à partir de l'éthyl-carbanilide⁶⁾. Rendement: 56 % en un produit distillant entre 163 à 168° sous 0,8 à 1,5 mm. Hg, ou 196—200° sous 10 mm Hg. P. de f. après cristallisation dans l'éther de pétrole: 58—59°.

0,2210; 0,1976 gr. subst. ont donné 0,1244; 0,1118 gr. de ClAg (*Carius*)

C₁₅H₁₅N₂Cl Calculé Cl 13,7 Trouvé Cl 13,9; 14,0%

Thiobenzanilide

Nous l'avons préparée par sulfuration de la benzanilide, d'après *Hantzsch*⁷⁾: rendement 40—45%; et d'après *Leo*⁸⁾ par action de l'hydrogène sulfuré sur une solution benzénique à 10% d'iminochlorure de benzanilide. La réaction n'a été à peu près complète qu'après une semaine; rendement en un produit brut de p. de f. 97—98°: 74%.

¹⁾ Bull. Soc. neuch. sc. nat. **37**, 192 (1909—1910); Thèse, p. 24.

²⁾ Voir tableau de la p. 1740.

³⁾ Bull. Soc. neuch. sc. nat. **37**, 186 (1909—1910); Thèse, p. 18.

⁴⁾ B. **37**, 963 (1904).

⁵⁾ Préparée elle-même d'après *Dains, Roberts et Brewster*, Am. Soc. **38**, 136 (1916) par action de l'aniline sur le chlorure méthyl-phényl-carbamique, lui-même obtenu d'après *Price*, Soc. **125**, 116 (1924).

⁶⁾ Elle-même préparée comme son homologue, par action de l'aniline sur le chlorure éthyl-phényl-carbamique, lui-même obtenu d'après D.R.P. 323534; Frdl. **13**, 240 (1916—1921).

⁷⁾ A. **296**, 86 (1897).

⁸⁾ B. **10**, 2133 (1877).

2^o *Stade final.*

a) *Méthyl-diphénylchloramidine - sel de sodium de la thiobenzanilide.*

L'essai effectué ici n'ayant été fait qu'à l'échelle d'un essai en éprouvette, nous renvoyons pour plus de détails quant à notre mode opératoire au cas de l'homologue éthylique. Disons seulement que le produit jaune obtenu, de p. de f. 96—98°, s'est montré *identique* (épreuve du mélange) à celui résultant de la condensation: imino-chlorure de benzanilide — méthyl-thiocarbanilide, en présence de pyridine, et identique à celui obtenu sous a) p. 1735, dans les essais de préparation de l'isomère correspondant de constitution présumée (III); *chlorhydrate* (jaune-clair) voir p. 1737.

b) *Ethyl-diphénylchloramidine - sel de sodium de la thiobenzanilide.*

Nous avons opéré comme suit:

Dissous 4 gr. de thiobenzanilide dans 60 cm³ d'éther absolu, versé cette solution sur 0.45 gr. de sodium (léger excès) coupé en fines lamelles, et chauffé à reflux sur un réchaud électrique pendant une vingtaine d'heures. Dès le début, il s'est dégagé de l'hydrogène. Peu à peu il s'est formé une phase solide volumineuse au sein de la solution. Ajouté ensuite au tout 5 gr. d'éthyl-diphénylchloramidine dissoute dans un peu d'éther absolu, et chauffé deux heures à reflux. Filtré alors le chlorure de sodium formé (il restait de petits morceaux de sodium n'ayant pas réagi). Divisé la solution en deux portions égales:

Première portion: Evaporé sous pression réduite sans chauffer; il s'est bientôt séparé des cristaux fondant à 131—132° après cristallisation dans l'éther, et qui, à l'épreuve du mélange, se sont montrés être *identiques* à ceux obtenus dans la condensation iminochlorure de benzanilide — éthyl-thiocarbanilide (voir p. 1731 b) et 1732 b'), α) et *identiques* à ceux obtenus sous b) p. 1736, dans les essais de préparation de l'isomère de constitution (III).

Deuxième portion: Ajouté 5 cm³ d'une solution éthérée n. d'acide chlorhydrique; il s'est immédiatement formé un précipité d'un *chlorhydrate jaune-clair* (1,88 gr.; rendement 44 %) ne présentant pas de p. de f. net et à partir duquel nous avons obtenu, par addition de pyridine, des cristaux jaunes *identiques* à ceux obtenus sans ce détour par le chlorhydrate; à propos de ce dernier, voir en outre p. 1737.

(III) *N-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide et N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide.*

On pouvait chercher à préparer ces composés par action du chlorure méthyl-phényl-thiocarbamique et du chlorure éthyl-phényl-thiocarbamique sur la diphénylbenzamidine (voir tableau de la p. 1740).

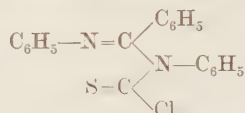
1^o Préparation des corps intermédiaires.*Chlorure méthyl-phényl-thiocarbamique.*

Nous l'avons préparé d'après *Billeter*¹⁾ par action de la méthylaniline (2 mol.) sur le thiophosgène (1 mol.) en solution étherée. Etant donné l'extrême solubilité de ce chlorure dans l'éther notamment, nous l'avons purifié par distillation sous pression réduite comme l'a fait *Price* (loc. cit.) dans le cas du chlorure carbamique correspondant. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 61 %, un liquide jaunâtre ayant distillé entre 151 et 155° sous 10—11 mm. Hg. P. d'éb. lors d'une seconde distillation: 150—152° sous 9—10 mm. Ce distillat est resté liquide pendant deux jours; par amorçage, la cristallisation a gagné toute la masse en deux ou trois minutes; p. de f. 32—34°.

Chlorure éthyl-phényl-thiocarbamique.

Il a été préparé d'après *Billeter*, comme son homologue, et purifié par cristallisation dans l'éther; rendement brut 70%; p. de f. 55—56°.

En outre, nous avons préparé le chlorure suivant:

Chlorure N'-(N-phényl-benzénylimino)-N'-phényl-thiocarbamique.

Nous reviendrons (p. 1736) sur les essais effectués avec ce chlorure que nous avons préparé comme les précédents par action de la diphenyl-benzamidine (2 mol.) sur le thiophosgène (1 mol.) en solution chloroformique. Cristaux blancs; rendement brut 50 %; p. de f. après cristallisation dans le chloroforme: 112—113°. Ce chlorure jaunit de lui-même à la longue et il s'en dégage une odeur d'acide chlorhydrique et de phénylsénévol.

0,1736; 0,1819 gr. subst. ont donné 0,0716; 0,0782 gr. de ClAg et 0,1145; 0,1214 gr. de SO₄Ba

C ₂₀ H ₁₅ N ₂ SCl	Calculé Cl	10,11	S	9,14%
	Trouvé „	10,2; 10,1	„	9,06; 9,16%

N, N'-Diphényl-benzamidine.

Nous l'avons préparée selon *Gerhardt*²⁾ par action de l'iminochlorure de benzanilide sur l'aniline. P. de f. 148—148,5°.

2^o Stade final.a) *N-Phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide.*

On dissout 8,2 gr. (6/100 mol.) de diphenyl-benzamidine et 2,8 gr. (3/100 mol.) de chlorure méthyl-phénylthiocarbamique dans 55 cm³ de chloroforme (exempt d'alcool) et chauffe le tout en récipient bouché à 30—35°. Après 10 jours, la quantité de chlorhydrate de diphenyl-benzamidine séparé (il est très peu soluble dans le chloroforme) correspond à 85 % de la quantité théorique. Par essorage, concentration et addition de benzène, il se sépare 5 à 6 gr. de cristaux fondant à 79—85° et 96—98° après nouvelle cristallisation dans le benzène.

¹⁾ *Billeter*, B. **20**, 1630 (1887); voir aussi *v. Braun*, B. **36**, 2274 (1903).

²⁾ A. **108**, 219 (1858).

L'épreuve du mélange a montré que ce corps est *identique* à celui résultant de la condensation: iminochlorure de benzanilide + méthyl-thiocarbanilide, en présence de pyridine, et de la condensation: méthyl-diphénylchloramidine + sel de sodium de la thiobenzanilide.

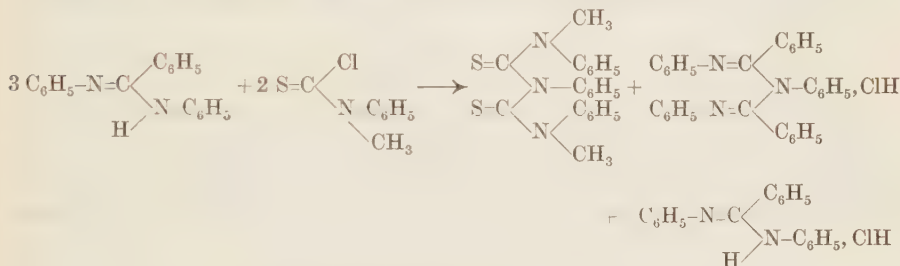
Auparavant, nous avons essayé d'opérer avec du chlorure méthyl-phénylthiocarbamique brut et à la température d'ébullition du chloroforme. Ce faisant, nous avons obtenu un chlorhydrate (exempt de soufre, de p. de f. supérieur à 230°) et un corps jaune fondant à 204—205° après plusieurs cristallisations dans l'alcool; un dosage de soufre y a donné le résultat suivant:

0,2083 gr. subst. ont donné 0,2431 gr. SO₄Ba

C₂₂H₂₁N₃S₂ Calculé S 16,37 Trouvé S 16,25%

Il ne peut donc pas s'agir du corps C₂₇H₂₃N₃S que nous nous proposons de préparer. L'épreuve du mélange a montré qu'il s'agissait de *di-méthyl-triphényl-dithiobiuret*¹⁾.

L'équation suivante peut rendre compte de sa formation ici:

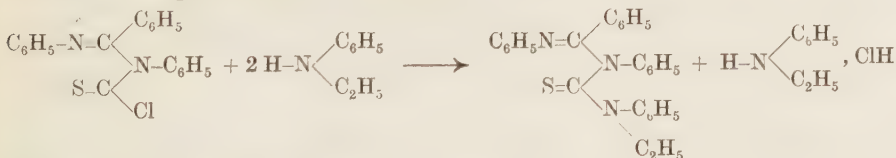


b) *N*-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide.

En procédant d'une manière analogue à celle indiquée en premier lieu sous a), avec le chlorure éthyl-phényl-thiocarbamique et la diphenylbenzamidine, nous avons obtenu un corps jaune-clair de p. de f. 131—132°, *identique* à celui résultant de la condensation iminochlorure de benzanilide + éthyl-thiocarbanilide b) p. 1731; et b') α) p. 1732) et de la condensation: éthyl-diphénylchloramidine + sel de sodium de la thiobenzanilide²⁾.

¹⁾ Rivier, Bull. Soc. neuch. sc. nat. **22**, 231 (1893—1894); Thèse, p. 84: p. de f. 203°.

²⁾ En outre, nous avons essayé de préparer ce corps b) en faisant réagir le chlorure phénylbenzimidino-phénylthiocarbamique (voir p. 1735) avec l'éthylaniline; on pouvait s'attendre à ce qu'il se produise la réaction:



Mais, en opérant dans diverses conditions,

soit: à la température ordinaire, en solution chloroformique; ou au bain-marie, sans dissolvant; ou: à la température ordinaire, en solution chloroformique, et en ajoutant l'éthylaniline par petites portions de 24 en 24 heures, il s'est formé non pas du chlorhydrate d'éthylaniline (p. de f. 172—175°, Beilst. **12**, 162), mais un chlorhydrate fondant vers 203—205°, et la base correspondante à 80—81°. Il s'agissait vraisemblable-

Par addition de ClH éthéré n. en léger excès à la solution éthérée des bases homologues de p. de f. $96-98^{\circ}$ et $131-132^{\circ}$ (et quelle que soit leur provenance), on obtient des *chlorhydrates jaune-clair* sans p. de f. net et non pas des *chlorhydrates rouge-orangé* comme ceux résultant de la condensation: iminochlorure de benzanilide — méthylthiocarbanilide ou éthyl-thiocarbanilide (en l'absence de pyridine).

A partir de ces *chlorhydrates jaunes*, on réobtient par action de la pyridine les bases initiales. Nous n'avons donc *pas observé de transposition sous l'influence de ClH* dans les conditions mentionnées.

La constatation de l'identité des corps obtenus dans les *essais de préparation des bases* (II)¹⁾ avec ceux obtenus lors des *essais de préparation des bases* (III)²⁾, conduit à l'*alternative* suivante:

1^o ou bien il y a eu transposition dans le sens (II) $\rightarrow$ (III) dans le premier cas;

2^o ou bien il y a eu transposition dans le sens (III) $\rightarrow$ (II) dans le second cas.

Seul, le premier terme de cette alternative peut être retenu, en effet: le second terme (qui impliquerait la transformation de (III) en (II)) est exclu du fait qu'il ne peut rendre compte de l'existence des deux séries de chlorhydrates rouge-orangé et jaune-clair obtenus lors des essais relatés sous (II) et (III).

Transpositions intramoléculaires par la chaleur observées.

Nous avons effectué les essais de transposition par la chaleur³⁾ suivants:

1^o *Essai de transposition de la thiobenzoyl-méthyl-triphényl-guanidine:*

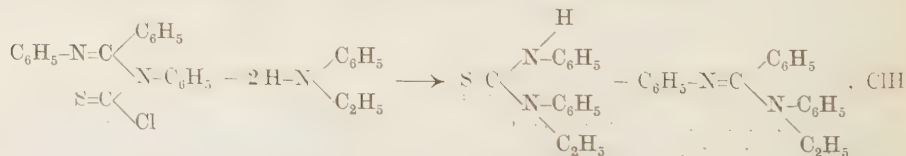
Chauffé à reflux pendant 5 jours la solution de 1 gr. de thiobenzoyl-méthyl-triphénylguanidine dans 5 cm³ de benzène. Par concen-

nement de chlorhydrate de *N-éthyl-N',N'-diphénylbenzamidine* (voir *Shah, Deshpande, Chaubal, Soc. 1932, 649*; chlorhydrate: $189-190^{\circ}$, base: 81° ; *v. Braun et Weissbach, B. 65, 1580 (1932)*: base: 88°). De plus, nous avons isolé du mélange réactionnel un corps de p. de f. 86° identifié comme étant de l'*éthylthiocarbanilide* après qu'un dosage de soufre ait donné le résultat suivant:

0,1992 gr. subst. ont donné 0,1792 gr. de SO_4Ba

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ Calculé S 12,50 Trouvé S 12,35%

L'équation suivante peut rendre compte de ces observations:



¹⁾ p. 1730—1731 a) et b); 1732 b') α); 1734 a) et b).

²⁾ p. 1734 et suivantes.

³⁾ cf. note ⁵⁾ p. 1722.

tration, il ne s'est formé que des cristaux de p. de f. 182—183°. Donc *pas de transposition* dans ces conditions.

2^o *Essai de transposition de la thiobenzoyl-éthyl-triphénylguanidine:*

Chauffé à reflux pendant 4 jours la solution de 1 gr. de thiobenzoyl-éthyl-triphénylguanidine dans 5 cm³ de benzène. Par concentration et refroidissement, il s'est formé des cristaux de *deux types*. Ils ont pu être triés facilement avec une spatule.

Les uns étaient *jaune-orangé*, présentaient le p. de f. 127—129°; l'épreuve du mélange a montré qu'il s'agissait de *thiobenzoyl-éthyl-triphénylguanidine non transformée*.

Les autres étaient *jaune-clair*, présentaient un p. de f. voisin de 90°, et se sont montrés, à l'épreuve, *identiques* à un échantillon de *N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide* fraîchement recristallisé dans du benzène.

Il y avait donc eu *transposition partielle* de la *thiobenzoyl-éthyl-triphénylguanidine* en *N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide*.

On pouvait donc se demander s'il n'y avait pas état d'équilibre, et si cet état ne pourrait pas être atteint dans l'autre sens en chauffant un échantillon de *N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide* dans les conditions indiquées ci-dessus; un essai effectué dans ce sens n'a pas permis de mettre en évidence un tel état d'équilibre.

3^o *Essai de transposition de la N-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide:*

En chauffant 1,5 gr. de *N-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide* en solution dans 5 cm³ de benzène pendant 5 jours à l'ébullition, la couleur de la solution benzénique n'a pas sensiblement varié, et, par concentration et refroidissement, il ne s'est formé que des cristaux *jaune-clair*; donc, *pas de transposition* dans ces conditions.

Par contre:

En chauffant 1,5 gr. de *N-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide* à 180—200° pendant $\frac{3}{4}$ d'heure, reprenant la masse encore chaude par de l'éther, nous avons obtenu, après refroidissement des cristaux *jaune-orangé*, de p. de f. 180—181°; l'épreuve du mélange a montré qu'il s'agissait de *thiobenzoyl-méthyl-triphényl-guanidine*; il y avait donc eu *transposition* de la *N-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide* en *thiobenzoyl-méthyl-triphénylguanidine*.

4^o *Essai de transposition de la N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide:*

Nous avons déjà vu sous 2^o), ci-dessus, que nous n'avons pas observé de transposition par chauffage prolongé à reflux de la solution benzénique de la *N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide*.

En chauffant un échantillon de ce corps pendant une heure à 150°, nous avons obtenu par recristallisation des cristaux jaunes de p. de f. 205—207°; il pouvait s'agir de *sulfure de benzanilide*¹⁾, l'épreuve du mélange a montré qu'il en était bien ainsi. On peut rapprocher ce fait de celui signalé à la page 1732, b'), β).

¹⁾ cf. note 2) p. 1732.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous nous sommes proposés de préparer deux séries homologues de trois isomères de constitution (I), (II) et (III) (cf. p. 1723 ou tableau p. 1740) afin de voir (cf. p. 1722) s'il se présenterait dans ce groupe des transpositions intramoléculaires. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes:

A) Il existe trois paires de chlorhydrates qui, vu leurs modes de formation et ce que nous avons dit p. 1737 doivent avoir les constitutions (I), (II) et (III).

B) A partir des chlorhydrates de constitutions (I) et (III), on réobtient aisément les bases correspondantes. Par contre, les chlorhydrates homologues (II) traités par la pyridine ont donné¹⁾:

dans le cas de $R' = CH_3$ de la thiobenzoyl-méthyl-triphénylguanidine

et dans le cas de $R' = C_2H_5$ de la N-phénylbenziminio-éthyl-thiocarbanilide,

ce qui oblige à admettre qu'il y a eu transposition, à la température à laquelle la réaction a été effectuée, dans le sens (II) $\rightarrow$ (I) dans le premier cas ($R' = CH_3$) et dans le sens (II) $\rightarrow$ (III) dans le second²⁾ ($R' = C_2H_5$).

Les bases (II) ne sont donc pas stables dans les conditions de température indiquées, et les deux paires de bases homologues que nous avons effectivement obtenues doivent avoir les constitutions (I) et (III)³⁾.

C) Ces bases (I) et (III) se transposent par la chaleur, et les *transpositions ne se produisent pas dans le même sens* selon que $R' = CH_3$ ou que $R' = C_2H_5$.

Dans le premier cas, nous constatons la transposition (III) $\rightarrow$ (I), et dans le second cas, la transposition (I) $\rightarrow$ (III). Ces transpositions se font probablement par l'intermédiaire de (II); elles s'effectuent du corps présentant le point de fusion le plus bas à celui qui présente le point de fusion le plus élevé⁴⁾.

D) L'acide chlorhydrique ne produit pas de transpositions dans les conditions expérimentées.

¹⁾ Rappelons que dans le cas de $R' = C_2H_5$, nous avons aussi constaté sous l'action de la pyridine, une décomposition conduisant à du sulfure de benzanilide.

²⁾ Remarquons que ces transpositions sont de même sens que les transpositions par la chaleur rappelées sous C).

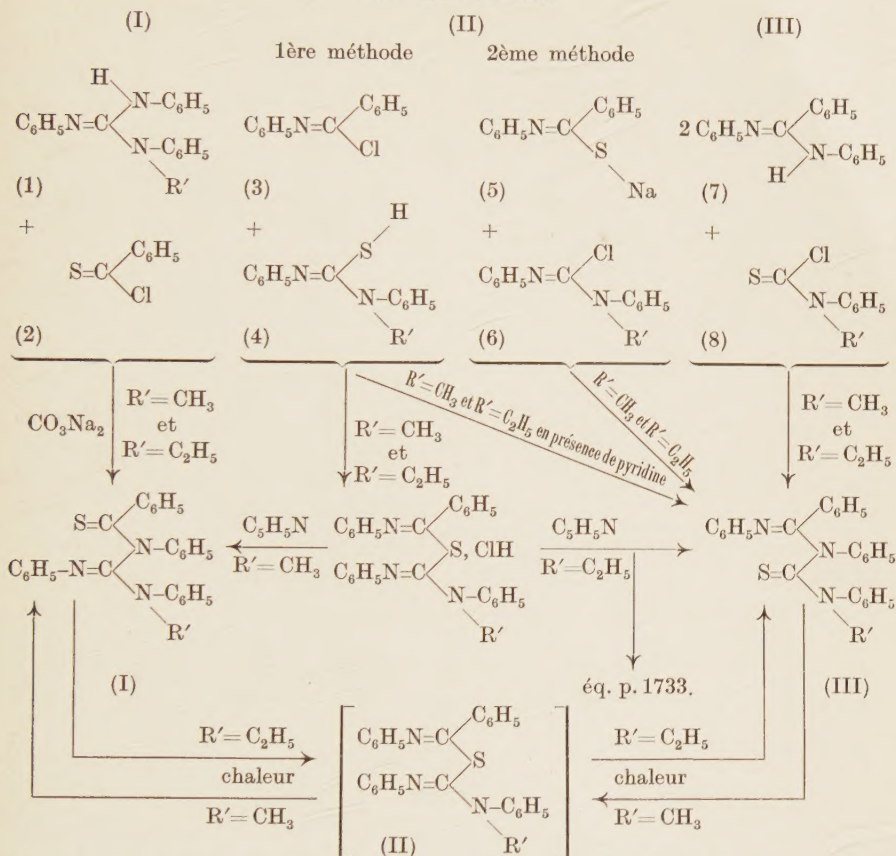
³⁾ Ce qui justifie l'emploi que nous avons fait des noms correspondants.

⁴⁾ $R' = CH_3$: (III) p. de f. 96—98°; (I) p. de f. 182—183°

$R' = C_2H_5$: (I) p. de f. 130,5—131°; (III) p. de f. 131—132°; comme nous l'avons déjà relevé (p. 1731) le p. de f. 96—98° est relatif à un corps contenant 1 mol. de dissolvant de cristallisation. Comme dans le cas de l'homologue éthylique, on constate que la présence d'une mol. de benzène de cristallisation abaisse le p. de f. de 40° env. il y a lieu de penser que si la N-phénylbenziminio-méthyl-thiocarbanilide pouvait être obtenue pure exempte de dissolvant de cristallisation, son p. de f. ne dépasserait pas celui de son isomère (I): 182—183°.

Enfin, nos résultats peuvent se résumer à l'aide du tableau suivant:

Tableau-résumé.



- (1) = N-méthyl-N',N'',N'''-triphénylguanidine (et homologue éthylique).
 (2) = Chlorure de thiobenzoyle.
 (3) = Iminochlorure de benzanilide.
 (4) = Méthylthiocarbanilide et Ethylthiocarbanilide.
 (5) = Sel de sodium de la thiobenzanilide¹⁾.
 (6) = N-méthyl-N',N'-diphényl-chloramidine (et homologue éthylique).
 (7) = N,N'-diphénylbenzamidine.
 (8) = Chlorure méthyl-phényl-thiocarbamique (et homologue éthylique).
 (I) = Thiobenzoyl-méthyl-triphénylguanidine (et homologue éthylique).
 (II) = S-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide (et homologue éthylique).
 (III) = N-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide (et homologue éthylique).

Neuchâtel, Institut de Chimie de l'Université.

¹⁾ Il n'y a pas lieu de douter de cette formule de constitution pour le sel de sodium de la thiobenzanilide (la thiobenzanilide elle-même ayant la forme thionique); voir: *May, Soc.* 103, 2272 (1913).

